

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-027330  
 (43)Date of publication of application : 30.01.1996

(51)Int.Cl. C08L 23/16  
 C08L 23/04  
 C08L 53/02  
 C08L 57/02

(21)Application number : 06-183856 (71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD  
 (22)Date of filing : 13.07.1994 (72)Inventor : MIZUNO YOSHIHISA  
 NAKANISHI HIDEO  
 YASUDA TADASHI  
 KAMOSHITA YOICHI

## (54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic elastomer compsn. which is soft and highly flowable and has high strengths by compounding an olefin copolymer rubber, a crystalline  $\alpha$ -olefin copolymer, and specific polymers.

CONSTITUTION: This compsn. comprises 10–90wt.% olefin copolymer rubber (A) having an ethylene content of lower than 90mol%, 1–80wt.% hydrogenated diene copolymer (B), 5–80wt.% crystalline  $\alpha$ -olefin copolymer (C) mainly comprising 3C or higher  $\alpha$ -olefin units, 5–80wt.% ethylene polymer (D) having an ethylene content of 90mol% or higher (the sum of all the foregoing components being 100wt.%), and a mineral oil softener (E) in an amt. of 0–200wt.% of component (A). Component (B) is either a hydrogenated diene copolymer or a modified hydrogenated diene copolymer, has a number-average mol.wt. of 50,000–700,000, and is obtd. by hydrogenating a specific block copolymer comprising vinylarom. polymer blocks and conjugated diene polymer blocks to saturate at least 80% of the double bonds.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.09.1999  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number] 3250383  
 [Date of registration] 16.11.2001  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-27330

(43)公開日 平成8年(1996)1月30日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 23/16	L C Y			
23/04	L C N			
53/02	L L Y			
57/02	L M J			

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平6-183856	(71)出願人 000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成6年(1994)7月13日	(72)発明者 水野 善久 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72)発明者 中西 英雄 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72)発明者 安田 直史 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57)【要約】

【目的】 機械的強度を損なうことなく、柔軟性、流動性に優れた、熱可塑性エラストマー組成物を提供する。

【構成】 オレフィン系共重合ゴム、特定の水添ジエン系共重合体、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンを主成分とする結晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体、鉱物油系の軟化剤とを特定の比率で溶融混合して得られる熱可塑性エラストマー組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) オレフィン系共重合ゴム (エチレン含有量90モル%未満) 10~90重量%、

(ロ) 下記(ロ-1)、(ロ-2)および(ロ-3)の群から選ばれた少なくとも1種の水添ジエン(共)重合体が1~80重量%

(ロ-1) ; (A) - (B) ブロック共重合体、(A) - (B) - (C) ブロック共重合体または(A) - (B) - (A) ブロック共重合体〔ただし、(A)はビニル芳香族化合物重合体ブロック、(B)は共役ジエン重合体ブロックもしくはビニル芳香族化合物-共役ジエンランダム共重合体ブロック、(C)はビニル芳香族化合物が漸増するビニル芳香族化合物-共役ジエンテーパー ブロックを示す重合体であって、

①ビニル芳香族化合物/共役ジエンの割合が重量比で5~60/95~40、

②ブロック共重合体を構成する全モノマーに対して、(A)ブロック中のビニル芳香族化合物の結合含量が3重量%以上、(A)ブロックおよび(C)ブロック中の合計ビニル芳香族化合物の結合含量が3~50重量%、

③(B)ブロック中の共役ジエン部分のビニル結合含量が20%を超える、ブロック共重合体、または、該ブロック共重合体単位が、カップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体、を水素添加し、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和した、数平均分子量が5万~70万である水添ジエン系共重合体もしくは変性水添ジエン系共重合体。

(ロ-2) ; 重合体ブロック(D)、(E)および(F)をそれぞれ分子中に1個以上有するブロック共重合体〔ただし、(D)はビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック、(E)は1,2-ビニル結合含量が25~95%の共役ジエンを主体とする重合体ブロック、(F)は1,2-ビニル結合含量が25%未満のポリブタジエン重合体ブロックを示し、これらのブロック共重合体は、カップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されていてもよい〕であって、ブロック共重合体中の重合体ブロック(D)の含量が5~60重量%、重合体ブロック(E)の含量が30~90重量%、重合体ブロック(F)の含量が5~60重量%〔ただし、(D)+(E)+(F)=100重量%〕である、ブロック共重合体が水素添加されて、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和した、数平均分子量が5万~70万である水添ジエン系共重合体もしくは変性水添ジエン系共重合体。

(ロ-3) ; (G) - (H) - (G) または(G) - (H) で表されるブロック共重合体〔ただし、(G)は1,2-ビニル結合含量が25%以下であるポリブタジエン重合体ブロック、(H)は共役ジエン重合体ブロックもしくはビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体ブ

ロックであって、共役ジエン部分のビニル結合含量が25%を超える重合体ブロックを示し、〔これらのブロック共重合体はカップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されていてもよい〕が水素添加されて、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和した、数平均分子量が5万~70万である水添ジエン系共重合体もしくは変性水添ジエン系共重合体。

(ハ) 炭素数3以上のα-オレフィンを主成分とする結晶性α-オレフィン系重合体が5~80重量%、

(二) エチレン系重合体 (エチレン含有量90モル%以上) が5~80重量%〔ただし、(イ)+(ロ)+(ハ)+(二)=100重量%〕、

(ホ) (イ) 成分に対して鉱物油系軟化剤が0~200重量部からなる熱可塑性エラストマー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱可塑性エラストマー組成物に関し、オレフィン系共重合ゴムと炭素数3以上のα-オレフィンを主成分とする結晶性α-オレフィン系共重合体にポリエチレン系重合体および特定の構造をもつ水添ジエン共重合体を配合することにより、高強度を有しつつ柔軟で流動性に富んだ熱可塑性エラストマー組成物を提供するものである。

【従来の技術】 軟質のPVCは、機械的強度と柔軟性のバランスが良くコストパフォーマンスに優れた材料であるが、地球環境といった観点よりその使用が制限され、その一部がオレフィン系の熱可塑性エラストマーなどへの代替えが進んでいる。従来よりオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は既知の方法によりゴム部分を動的に硬化させることにより得られている。この方法により、EPMおよび/またはEPDMのもつ耐寒性、耐候性、耐薬品性を損なうことなく機械的強度に優れた熱可塑性エラストマー組成物を得ることが可能である。しかしながら、動的に硬化させる際の架橋剤あるいは架橋助剤に起因する臭気や変色の問題が生じている。一方、動的硬化を施さなければ十分な機械的強度を得ることができない。さらに、オレフィン系熱可塑性エラストマーは、一般に柔軟性に乏しく、“ゴムらしさ”に欠けるといわれている。そのため鉱物油系の軟化剤をブレンドし、柔軟性を付与することも行なわれているが、多量の軟化剤の添加は、弾性回復性などの物性の低下や、軟化剤の溶出の問題を引き起こすので、採用には制約を受けている。

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技術の課題を背景にされたもので、柔軟性や流動性を付与した、十分な機械的強度を示す熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

## 【0002】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(イ)オレフィン系共重合ゴム (エチレン含有量90モル%未満) 1

0~90重量%、

(ロ) 下記(ロ-1)、(ロ-2)および(ロ-3)の群から選ばれた少なくとも1種の水添ジエン(共)重合体が1~80重量%。

(ロ-1) ; (A)-(B) ブロック共重合体、(A)-(B)-(C) ブロック共重合体または(A)-(B)-(A) ブロック共重合体〔ただし、(A)はビニル芳香族化合物重合体ブロック、(B)は共役ジエン重合体ブロックもしくはビニル芳香族化合物-共役ジエンランダム共重合体ブロック、(C)はビニル芳香族化合物が漸増するビニル芳香族化合物-共役ジエンテーパー ブロックを示す重合体であって、

①ビニル芳香族化合物/共役ジエンの割合が重量比で5~60/95~40、

②ブロック共重合体を構成する全モノマーに対して、(A) ブロック中のビニル芳香族化合物の結合含量が3重量%以上、(A) ブロックおよび(C) ブロック中の合計ビニル芳香族化合物の結合含量が3~50重量%、

③(B) ブロック中の共役ジエン部分のビニル結合含量が20%を超える、ブロック共重合体、または、該ブロック共重合体単位が、カップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体、を水素添加し、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和した、数平均分子量が5万~70万である水添ジエン系共重合体もしくは変性水添ジエン共重合体。

(ロ-2) ; 重合体ブロック(D)、(E) および(F) をそれぞれ分子中に1個以上有するブロック共重合体〔ただし、(D)はビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック、(E)は1,2-ビニル結合含量が25~95%の共役ジエンを主体とする重合体ブロック、(F)は1,2-ビニル結合含量が25%未満のポリブタジエン重合体ブロックを示し、これらのブロック共重合体は、カップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されていてもよい〕であって、ブロック共重合体中の重合体ブロック(D)の含量が5~60重量%、重合体ブロック(E)の含量が30~90重量%、重合体ブロック(F)の含量が5~60重量%〔ただし、(D)+(E)+(F)=100重量%〕である、ブロック共重合体が水素添加されて、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和した、数平均分子量が5万~70万である水添ジエン系共重合体もしくは変性水添ジエン系共重合体。

(ロ-3) ; (G)-(H)-(G) または(G)-(H) で表されるブロック共重合体〔ただし、(G)は1,2-ビニル結合含量が25%以下であるポリブタジエン重合体ブロック、(H)は共役ジエン重合体ブロックもしくはビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体ブロックであって、共役ジエン部分のビニル結合含量が25%を超える重合体ブロックを示し、〔これらのブロック共重合体は、カップリング剤残基を介して重合体分子

鎖が延長または分岐されていてもよい〕が水素添加されて、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和した、数平均分子量が5万~70万である水添ジエン系共重合体もしくは官能変性体

(ハ) 炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンを主成分とする結晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体が5~80重量%、

(二) エチレン系重合体(エチレン含有量90モル%以上)が5~80重量%〔ただし、(イ)+(ロ)+(ハ)+(二)=100重量%〕

(ホ) (イ)成分に対して鉱物油系軟化剤が0~200重量部からなる熱可塑性エラストマー組成物を提供するものである。

【0003】(イ)成分のオレフィン系共重合ゴムとしては、エチレン含有量は90モル%未満である必要がある。エチレン成分の含有量が90モル%以上となり、 $\alpha$ -オレフィン成分の含有量が10モル%以下となると該オレフィン系共重合ゴムの柔軟性が不足するからである。(イ)成分のオレフィン系共重合ゴムとしては、例えばエチレン・プロピレン共重合ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエン三元共重合ゴム、エチレン・1-ブテン共重合ゴム、エチレン・1-ブテン・非共役ジエン三元共重合ゴムのようなオレフィンを主成分とする非晶性の弹性共重合体が用いられる。これらのエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン系共重合ゴムにおいて、エチレン/ $\alpha$ -オレフィンのモル比として50/50~90/10で共重合されていることが望ましく、非共役ジエンとしてはエチリデンノルボルネン、ジシクロベントジエン、1,4-ヘキサジエンが好ましくヨウ素価表示で40以下となるような量で存在することが望ましい。これらの共重合ゴムは、ムーニー粘度ML<sub>1+4, 100°C</sub>が10~500、好ましくは30~400であることが好ましい。該オレフィン系共重合ゴムにおいて、エチレン成分の含有量が50モル%未満で、 $\alpha$ -オレフィン成分の含有量が50モル%より多くなると該オレフィン系共重合体の機械的強度が不足することになり好ましくない。また、ムーニー粘度ML<sub>1+4, 100°C</sub>が10より小さく強度が低くなり、500より大きいとポリオレフィン系樹脂との分散不良が生じ好ましくない。また、該オレフィン系共重合ゴムは、単独でまたは2種以上を併用することができる。

【0004】次に、(ロ)成分の水添ジエン系共重合体を(ロ-1)、(ロ-2)および(ロ-3)成分に分けてそれぞれ説明する。

(ロ-1)成分

(ロ-1)成分は、(A)ビニル芳香族化合物重合体ブロック(以下「(A)ブロック」ともいう)と、(B)共役ジエン共重合体ブロックもしくはビニル芳香族化合物-共役ジエンランダム共重合体ブロック(以下「(B)ブロック」ともいう)と、(C)ビニル芳香族化合物が漸増するビニル芳香族化合物-共役ジエンテー

50

バープロック(以下「(C) ブロック」ともいう)とが、(A) - (B)、(A) - (B) - (C)、または(A) - (B) - (A)のように配列されたブロック共重合体を水素添加することにより得られるものである。ここで、(ロ-1)成分を得るために用いられるビニル芳香族化合物としては、スチレン、*t*-ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフィニルスチレン、N, N-ジメチル-*p*-アミノエチルスチレン、N, N-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン、ビニルビリジンなどが挙げられ、特にスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。また、(ロ-1)成分を得るために用いられる共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、イソブレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ベンタジエン、2-メチル-1, 3-ベンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロブレンなどが挙げられるが、工業的に利用でき、また物性の優れた水添ジエン系共重合体を得るには、1, 3-ブタジエン、イソブレン、1, 3-ベンタジエンが好ましく、より好ましくは1, 3-ブタジエンである。(ロ-1)成分における(A)ブロックはビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックであり、他に可能なビニル芳香族を好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下共重合してもよい。水素添加されるブロック共重合体においては、これを構成するビニル芳香族化合物/共役ジエンの好ましい重量比は、5~60/95~40であり、さらに好ましくは7~50/93~50である。ビニル芳香族化合物が5重量%未満(共役ジエンが95重量%を超える)では、強度、加工性、耐熱性が劣り、また得られる水添ジエン系共重合体をペレット化した場合、ブロッキングしやすくなる。ビニル芳香族が60重量%を超える(共役ジエンが40重量%未満)と、樹脂状となり、耐衝撃性、低温特性が劣る。

(A)ブロックまたは(C)ブロック中のビニル芳香族化合物の好ましい結合量は全モノマーの3~50重量%であり、さらに好ましくは5~40重量%、最も好ましくは5~30重量%である。(A)ブロックおよび(C)ブロックのビニル芳香族の結合含量が全モノマーの3重量%未満では、耐熱性、機械的強度が劣り、また得られる水添ジエン系共重合体をペレット化した場合、ブロッキングしやすくなるほか、他の成分とブレンドした場合、加工性が劣り、一方50重量%を超えると透明性、柔軟性、加工性、低温特性が劣る。また、(A)ブロック中のビニル芳香族化合物の好ましい結合含量は(ロ-1)成分を構成する全モノマーの少なくとも3重量%以上、さらに好ましくは5~30重量%である。

(A)ブロック中のビニル芳香族の結合含量が全モノマーの3重量%未満では、他の成分とブレンドした場合、機械的強度、加工性、耐熱性が劣る。さらに、水素添加

されるブロック共重合体においては、(B)ブロック中の共役ジエン部分にビニル結合含量は、好ましくは20%以上、さらに好ましくは40%以上、最も好ましくは60%以上である。このビニル結合含量が20%以下の場合、樹脂成分とブレンドしても、柔軟性の改良効果が十分に発現されない。

【0005】なお、上記(A) - (B)ブロック共重合体、(A) - (B) - (C)ブロック共重合体、あるいは(A) - (B) - (A)ブロック共重合体は、カップリング剤残基を介して下記式①~③で表されるような、重合体分子鎖が延長または、分岐されたブロック共重合体であってもよい。

- ① [(A) - (B)]<sub>n</sub> - X
- ② [(A) - (B) - (C)]<sub>n</sub> - X
- ③ [(A) - (B) - (A)]<sub>n</sub> - X

〔式中、(A)、(B)および(C)は前記に同じ。nは2~4の整数、Xはカップリング剤残基を示す。〕

この際のカップリング剤としては、例えばアジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、テトラクロロケイ素、ブチルトリクロロケイ素、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、ジメチルクロロケイ素、テトラクロロゲルマニウム、1, 2-ジプロムエタン、1, 4-クロロメチルベンゼン、ビス(トリクロスシリル)エタン、エポキシ化アマニ油、トリレンジイソシアネート、1, 2, 4-ベンゼントリイソシアネートなどが挙げられる。なお、ブロック共重合体中の(A)ブロック、(B)ブロックおよび(C)ブロックの含量は、通常(A)ブロック3~50重量%、好ましくは4~40重量%、(B)ブロック30~97重量%、好ましくは35~94重量%、(C)ブロック0~50重量%、好ましくは2~40重量%〔ただし、(A) + (B) + (C) = 100重量%〕である。また、(A)~(C)ブロックの数平均分子量は、(A)ブロックが0.15万~35万、より好ましくは0.4万~24万、(B)ブロックが1.5万~67.9万、より好ましくは3.5万~56.4万、(C)ブロックが0~35万、より好ましくは0.2万~24万の範囲である。以上のブロック共重合体が水素添加されることにより、該ブロック共重合体の共役ジエン部分の二重結合が飽和されることによって、水添ジエン系共重合体である(ロ-1)成分が得られる。ここで、共役ジエン部分の二重結合は、その80%以上、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95~100%が飽和されていることが必要で、80%未満では熱可塑性エラストマー組成物の熱安定性、耐久性が劣るものとなる。(ロ-1)成分の数平均分子量は5万~70万であり、好ましくは10万から60万である。5万未満では耐熱性、強度、流動性、加工性が低下し、70万を超えると流動性、加工性、柔軟性が劣る。本発明に使用される(ロ-1)成分は、例えば特開平3-72512号公報に開示されている方法によって得ることができ

る。

【0006】(ロ-2) 成分

ここで、(ロ-2) 成分を得るために用いられるビニル芳香族化合物、共役ジエンは、上記(ロ-1) 成分を得るために用いられるものと同様である。(ロ-2) 成分の水添ジエン系共重合体を構成する好ましい (D) ブロックは、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックであり、詳細には芳香族ビニル化合物の単独重合体、あるいは芳香族ビニル化合物を (D) ブロック中に 90 重量%以上有する共役ジエンとの共重合体の共役ジエン部分の 80 重量%以上が水素化された重合体ブロックが好ましい。(D) ブロック中の芳香族ビニル化合物含量が 90 重量%未満では、強度、耐候性が低下する。(ロ-2) 成分中の (D) ブロックの好ましい含量は 5~60 重量%、さらに好ましくは 10~55 重量%である。また (D) ブロックの好ましい数平均分子量は、0.2 万~4.2 万である。5 重量%未満では耐熱性、機械的強度が劣る。一方 60 重量%を超えると、加工性、柔軟性が劣る。また、(ロ-2) 水添ジエン系共重合体を構成する (E) ブロックの好ましい含量は 30~90 重量%、より好ましくは 35~80 重量%である。(E) ブロックの含量が 30 重量%未満では柔軟性が低下し、一方 90 重量%を超えると加工性、機械的強度が低下する。(E) ブロックに含まれる水素添加前の共役ジエン部分のビニル結合含量は、好ましくは 25~95%、より好ましくは 30~90 重量%である。(E) ブロックとなる水素添加前の共役ジエンブロックのうち、例えば共役ジエンがブタジエンの場合、ビニル結合含量が 25%未満では、水素化されるとポリエチレン鎖が生成し、ゴム的性質が失われ、一方 95%を超えると、水素化されるとガラス転移温度が高くなり、ゴム的性質が失われて好ましくない。(E) ブロックの好ましい数平均分子量は 1.5 万~6.3 万、より好ましくは 3.5 万~4.2 万であって、共役ジエン部分の二重結合を 80%以上水素化された共役ジエン重合体ブロックである。さらに、(ロ-2) 成分を得るためにブロック共重合体を構成する (F) ブロックは、ビニル結合含量が 25%未満、好ましくは 20%未満のポリブタジエン重合体ブロックである。ビニル結合含量が 25%以上では、水素化されると樹脂的性質が失われ、またブロック共重合体としての熱可塑性エラストマーの性質が失われる。上記ブロック共重合体中における (F) ブロックの含量は、5~60 重量%、好ましくは 5~50 重量%である。(F) ブロックの含量が 5 重量%未満では、(ロ-2) 成分の力学的性質が劣り、一方 60 重量%を超えると、ゴム的性質が失われ好ましくない。(F) ブロックの好ましい数平均分子量は、0.25 万から 4.2 万であってポリブタジエンブロックの該ブタジエン部分の二重結合を 80%以上水素化された重合体ブロックである。また、(ロ-2) 成分を構成するブロック共重合体は、カ

ップリング剤残基を介して重合体ブロック (D)、(E) または (F) のうち、少なくとも 1 つの重合体ブロックからなる重合体単体と結合し、例えば下記式④~⑤で表されるような、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であってもよい。

④ [ (D) - (E) - (F) ]  $n$  - X

⑤ [ (D) - (E) - (F) ] X [ (D) - (E) ]

[④~⑤式中、n は 2~4 の整数、X はカップリング剤残基を示し、使用されるカップリング剤も、(ロ-1) 成分で使用されるものと同様である]

以上のブロック共重合体が水素添加されることにより、該ブロック共重合体の共役ジエン部分の二重結合が飽和されることによって、水添ジエン系共重合体である(ロ-1) 成分が得られる。ここに、共役ジエンの二重結合は、その 80%以上飽和されていることが必要であり、好ましくは 90%以上、さらに好ましくは 95~100%である。共役ジエン部分の二重結合の飽和率が 80%未満では、熱可塑性エラストマー組成物の熱安定性、耐久性が劣る。(ロ-2) 成分の数平均分子量は 5 万~70 万であり、好ましくは 10 万~60 万である。5 万未満では耐熱性、強度、流動性、加工性が低下し、70 万を超えると流動性、加工性、柔軟性が劣る。(ロ-2) 成分は、例えば特開平 2-133406 号公報に開示されている方法によって得ることができる。

【0007】(ロ-3) 成分

(ロ-3) 水添ジエン系共重合体(以下「(ロ-3) 成分」ともいう)は、(G) ビニル結合含量が 25%以下であるポリブタジエン重合体ブロック(以下「(G) ブロック」ともいう)と、(H) 共役ジエン重合体ブロックもしくはビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体ブロックであって、共役ジエン部分のビニル結合含量が 25~95%である重合体ブロック(以下「(H) ブロック」ともいう)とが、(G) - (H) - (G)、または (G) - (H) のように配列された直鎖状あるいは分岐状のブロック共重合体の二重結合部分 80%以上を水素添加することにより得られるものである。ここで、(ロ-3) 成分を得るために用いられるビニル芳香族化合物および共役ジエンとしては、上記(ロ-1) 成分を得るために用いられるものとして例示した化合物を挙げることができる。(ロ-3) 成分中の (G) ブロックは、水素添加により通常の低密度ポリエチレン(LDPE)に類似の構造を示す結晶性の重合体ブロックとなる。ブロック (G) 中の 1, 2-ビニル結合含量は、通常 25%以下であるが、好ましくは 20%以下、さらに好ましくは 15%以下であることが好ましい。ブロック (A) 中の 1, 2-ビニル結合含量が 25%を超えた場合には、水素添加後の結晶融点の低下が著しく、機械的強度が劣る。また、(H) ブロックは、共役ジエン重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体ブロックであり、水素添加によりゴム状のエチレン-ブテ

ン-1共重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物-エチレン-ブテン-1共重合体と類似の構造を示す重合体ブロックとなる。なお、(H)ブロックに使用されるビニル芳香族化合物の使用量は、(H)ブロックを構成するモノマーの35重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは25重量%以下であり、35重量%を超えると(H)ブロックのガラス転移温度が上昇し、低温特性、柔軟性が劣る。また(H)ブロックの共役ジエン部分のビニル結合量は25~95%、好ましくは25~75%、さらに好ましくは25~55%であり、25%未満あるいは95%を超えると水素添加により、例えば共役ジエンがブタジエンの場合、それぞれポリエチレン連鎖、ポリブテン-1連鎖に由来する結晶構造を示し、樹脂状の性状となり柔軟性が劣る。また、(ロ-3)成分を得るためのブロック共重合体において、(G)ブロックと(H)ブロックの割合は、通常(G)ブロック5~90重量%、好ましくは10~80重量%、(H)ブロック95~10重量%、好ましくは90~20重量%〔ただし、(G)+(H)=100重量%〕である。(G)ブロックが5重量%未満、(H)ブロックが95重量%を超える場合には、結晶性の重合体ブロックが不足し、(ロ-3)成分の力学的性質が劣るため好ましくない。また、(G)ブロックが90重量%を超える、(H)ブロックが10重量%未満の場合には、(ロ-3)成分の硬度が上昇し、好ましくない。なお、(G)ブロックの好ましい重量平均分子量は、0.25万~63万、より好ましくは1万~48万である。また(H)ブロックの好ましい重量平均分子量は、0.5万~66.5万、より好ましくは2万~54万である。なお、(ロ-3)成分を得るためのブロック共重合体は、カップリング剤残基を介して(G)ブロックおよび(H)ブロックのうち、少なくとも1つの重合体ブロックからなる重合体単体と結合し、例えば下記式⑥~⑦で表されるように、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であってもよい。

⑥ [(G)-(H)]<sub>n</sub>-X

⑦ [(G)-(H)-(G)]<sub>n</sub>-X

(式⑥~⑦中、nおよびXは上記に同じ)

また、カップリング剤も、上記(ロ-1)成分で使用されるものと同様なものが挙げられる。以上のブロック共重合体が水素添加されることにより、該ブロック共重合体の共役ジエン部分の二重結合が飽和されることによって、水添ジエン系共重合体である(ロ-3)成分が得られる。ここに、共役ジエンの二重結合は、その80%以上飽和されていることが必要であり、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95~100%である。共役ジエン部分の二重結合の飽和率が80%未満では、熱可塑性エラストマーの熱安定性、耐久性が劣る。(ロ-3)成分の数平均分子量は5万~70万であり、好ましくは10万から60万である。5万未満では耐熱性、強度、

流動性、加工性が低下し、70万を超えると流動性、加工性、柔軟性が劣る。(ロ-3)成分は、例えば特開平3-1289576号公報に開示されている方法によって得ることができる。

【0008】本発明で(ロ)成分として用いる各水添ジエン系重合体は、官能基で変性した変性水添ブロック重合体でもよい。かかる変性水添ブロック重合体は、水添ブロック重合体に、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、エポキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、イソシアネート基、スルホニル基およびスルホネート基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を含有してなせるものである。この官能基を含有させる方法としては、①官能基を含有する、共役ジエンあるいはビニル芳香族化合物を用い、単量体の官能基を保護した状態で共重合してブロック共重合体を得、重合完結後、脱保護を行なう方法で重合中に付加させる方法、②官能基を有するラジカル重合性単量体を既知のグラフト化反応によって水添ブロック重合体に付加させる方法、③官能基を含有する単量体を用い、有機過酸化物またはアゾ化合物の存在下もしくは非存在下に、水添ブロック重合体をニーダー、ミキサー、押出機などを用いて混練りして、官能基を付加させる方法などが挙げられる。これらのいずれの方法を用いても、効率的に官能基を含有させることができが、工業的には前記①~③の方法が簡便であり、効果的である。この変性水添ブロック重合体中の官能基の量は、通常、水添ブロック重合体を構成する分子に対して0.01~1.0モル%、好ましくは0.1~8モル%、さらに好ましくは0.15~5モル%である。水添ブロック重合体に官能基を付加する単量体の好ましい例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸グリシル、メタクリル酸グリシル、アリルグリシルエーテル、ヒドロキシエチレンメタクリレート、ヒドロキシプロビルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロビルアクリレート、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどが挙げられる。

【0009】次に、本発明の組成物に使用される(ハ)炭素数3以上のα-オレフィンを主成分とする結晶性α-オレフィン系共重合体としては、ポリブロビレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ベンテン、ポリ1-ヘキセン、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体などが挙げられ、炭素数3以上のα-オレフィン成分含有量が50モル%以上であることが好ましい。これらのうち、ポリブロビレン、ランダムもしくはブロックエチレン-ブロビレン共重合体が好ましい。(ハ)成分は結晶性であり、具体的にはn-デカン不溶分が50重量%以上、好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上のものである。n-デカン不溶分が50重量%未満のものを用いると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度、成形

11

加工性が損なわれる場合がある。次に、本発明に使用される(二)エチレン系重合体としては、エチレン含有量が90モル%以上であり、公知の低圧法あるいは高圧法で製造されるポリエチレン、あるいはエチレン含有量が90モル%以上であるエチレンと炭素数3~6のプロピレン、ブテン-1、4-メチル、ペンテン-1、ヘキセシン-1などの $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、またはエチレンと酢酸ビニルとの共重合体であってもよい。本発明の組成物に使用される上記(イ)~(ハ)成分の配合量は、(イ)オレフィン系共重合ゴムが10重量%以上90重量%以下、好ましくは30~80重量%、さらに好ましくは50~75重量% (ロ)特定の構造をもつ水添ジエン系共重合体が1~80重量%、好ましくは20~60重量%、さらに好ましくは30~60重量% (ハ)炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンを主成分とする結晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体が5~80重量%、好ましくは20~40重量% (二)エチレン系共重合体が5~80重量%、好ましくは8~30重量% [ただし、(イ)+(ロ)+(ハ)+(二)=100重量%] である。ここで、(イ)オレフィン系共重合ゴムの配合量が10重量%未満であると、得られる組成物のゴム弾性および柔軟性が悪化するようになる。一方(イ)成分が90重量%を超えると、得られる組成物の成形加工性、機械的強度が悪化する。さらに、(ハ)成分が5重量%未満であると、得られる組成物の耐熱性が悪化する。また(二)成分が5重量%未満であると、得られる組成物の機械的強度が低下する。本発明に用いる(ホ)成分の鉱物油系の可塑剤としては、ナフテン油、パラフィン系鉱物油を用いることができる。このような油展により、加工性、柔軟性がさらに向上する。この場合、油展量は、オレフィン系共重合ゴムあたり0~200重量、好ましくは0~100重量部、さらに好ましくは0~50重量部である。

【0010】本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造は、各成分の良好な分散が得られれば、いかなる方法を採用してもよく、特に限定されるものではない。通常、ゴム・樹脂工業に使用されるロールミル、バンパリーミキサー、加圧ニーダーなどの密閉型混練り機、または一軸押出機、二軸押出機などによって、対象ポリマーを溶融混練する。なお、本発明の組成物の製造において、混合温度(混練り温度)は、少なくとも(ロ)、(ハ)および(二)の成分が溶融する温度であり、通常、120~280℃の範囲である。また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、以上の(イ)成分、(ロ)成分、(ハ)成分と(二)成分のほかに、用途に応じ機械的強度、柔軟性、成形性を阻害しない程度の量の酸化防止剤、帶電防止剤、耐候剤、紫外線吸収剤、滑剤、ブロッキング防止剤、シール性改良剤、結晶核剤、難燃化、防菌、防かび剤、粘着付与剤、軟化剤、可塑剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの着色剤、ガラ

12

ス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、ガラスビーズ、アスペスト、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウイスカ、タルク、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂などの充填剤、ナフテン油、パラフィン系鉱物油などの可塑剤あるいはイソブチレン-イソブレン共重合体などのゴム質重合体、熱可塑性樹脂などを適宜配合することができる。本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、機械的強度を損なうことなく、柔軟性、成形加工性が付与されていることを生かして、従来の軟質塩化ビニル系樹脂が使用されている、自動車の内外装部品・弱電部品のパッキンやハウジングなどの部品、工業用部品、防水シート部品などに使用することができる。

## 【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。なお、実施例中、部および%は特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種の測定は、以下の方法によった。

## 20 J I S A 硬度

J I S K 6 3 0 1 に準拠して測定した。

## 弹性回復性

次の代用特性、永久伸びが良好なものを良とした。永久伸び；J I S K 6 3 0 1 に準拠し、100%伸長下で10分間保持し、その後、伸長を解除し、10分間放置後の伸び率から求めた。永久歪の小さいほど、弹性回復性が良い。

## 100%モジュラス(M100)引張強さおよび最大伸び

30 J I S K 6 3 0 1 に準拠して測定した。

## 流動性

M F R を下記の条件にて流動性を測定した。

温度；230℃

荷重；5kg

## n-デカン不溶分

結晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体5.0gを、n-デカン150mlに150℃の温度で溶解させ、室温まで冷却した後一夜放置し、析出物(不溶分)を遠心分離(23,000r.p.m、30分間)を2回実施して分離し、測定した析出物(不溶分)重量の溶解させた結晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体の総重量に対する比率をパーセント表示した。

【0012】実施例および比較例で用いたポリマーは以下のものである。

## E P 1

エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合ゴム(エチレン含有量80モル%、パラフィン系オイル70phr油展)

【日本合成ゴム製、E P 9 8 A】

## 50 E P 2

13

エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエン共重合ゴム (エチレン含有量 78 モル%)  
〔日本合成ゴム製、EP75F〕

EP3

エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合ゴム (エチレン含有量 80 モル%)  
〔日本合成ゴム製、EP57C〕

EP4

エチレン-プロピレン共重合ゴム (エチレン含有量 81 モル%)  
〔日本合成ゴム製、EP02P〕

IIR

エチレン-イソブレン共重合ゴム 〔日本合成ゴム製、Butyl 1065〕

PP1

プロピレン-エチレンプロックポリマー (n-デカン不溶分 93.5 重量%)  
〔三菱油化製、BC5C〕

PP2

プロピレン-エチレンランダムポリマー (n-デカン不溶分 92.2 重量%)  
〔三菱油化製、EX6〕

PP3

ポリプロピレン (n-デカン不溶分 98.7 重量%)  
〔三菱油化製、FL6CK〕

PE1

低密度ポリエチレン 〔三菱油化製、YK30〕

PE2

線状低密度ポリエチレン 〔三菱油化製、UJ370〕

PE3

高密度ポリエチレン 〔三菱油化製、FY50D〕

水添ジエン系共重合体A

水添プロック共重合体Aは日本合成ゴム株式会社製のもので、A-B構造 (Aはポリスチレンプロック、Bはスチレンとブタジエンの共重合体プロックのブタジエン部の二重結合を水添したもの) を有し、全結合スチレンは 10 %、A部のスチレン量 6 %、水添前のブタジエン部のビニル量 (1, 2 結合量) が 80 %で、全分子量 300,000 の水添プロック共重合体。

水添ジエン系共重合体B

10

水添プロック共重合体Bは日本合成ゴム株式会社製のもので、D-E-F構造 (Dはポリスチレンプロック、Eは1, 2-ビニル含量の多いポリブタジエン、Fは1, 2-ビニル含量の少ないポリブタジエンでEおよびFはブタジエン部の二重結合を水添されている) を有し、E部のビニル量が 39 %、F部のビニル量が 15 %で、全分子量が 150,000 の水添プロック共重合体。

水添ジエン系共重合体C

水添プロック共重合体Cは日本合成ゴム株式会社製のもので、G-H-G構造 (Gは1, 2-ビニル含量の少ないポリブタジエン、Hは1, 2-ビニル含量の多いポリブタジエンでそれぞれのブタジエン部の二重結合が水添されている) を有し、G部のビニル量が 15 %、H部のビニル含量が 35 %で、全分子量が 300,000 の水添プロック共重合体。

鉱物油系可塑剤

パラフィン系軟化剤 〔出光興産製 PW-380〕

その他の添加剤として、下記のものを用意した。

老防；イルガノックス 1010、日本チバガイギー製

無機フィラー；炭酸カルシウム、富士タルク製

【0013】実施例 1～21、比較例 1～7

表1、表2に示す配合処方により、以下の手順に従い組成物を調整した。まず、ペール状のEPDMを 120°C (IIRは 20°C) のロールでシート化、必要に応じて油展し、シートカッターで 5 mm 角のペレットを作成する。所定の温度に設定した一軸押出機 (日本プラコン製) へ所定の混合比でブレンドしたオレフィン系共重合ゴム、特定の構造をもつ水添ジエン共重合体、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、必要に応じて老防、無機フィラー、ブチルゴムなどを連続的に供給しペレットを作成した。得られた組成物を、0.5 mm の射出成形機で 2 mm 厚のシートを作成し、試験に供した。硬度 JIS A、永久伸びおよび引張強さの評価については、シートからダンベルカッターにて所定の試験片を打ち抜いた。さらに、圧縮永久歪の評価については、前記射出成形機にて作製した 2 mm 厚のテストピースを用い、打ち抜き後、積み重ねによって規定の寸法になるよう調整し、試験に供した。結果を表1、2 に示す。

【0014】

40 【表1】

15

16

	実施例															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
E P 1	60	60	50	50	40	40	40	60	50	60	60	50	50	40	50	50
E P 2																
E P 3																
E P 4																
水添ジエン系共重合体A	10	10	10	20	20	20	30	10	20	10	20	20	20	20	20	20
水添ジエン系共重合体B																
水添ジエン系共重合体C																
P P 1	20	30	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
P P 2																
P P 3																
P E 1	10	10	20	10	10	20	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
P E 2																
P E 3																
I I R																
鉱物油系軟化剤																
老防	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
無機フィラー																
硬度J I S A	74	86	82	73	82	78	73	77	76	78	76	75	76	70	72	75
永久伸び (%)	12	14	13	13	12	10	10	13	14	11	12	14	12	10	12	15
M 1 0 0 (kgf/cm <sup>2</sup> )	51	71	62	50	73	67	65	56	55	60	65	48	50	51	54	60
引張強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	68	89	72	61	90	80	79	70	72	80	96	80	75	66	70	68
最大伸び (%)	350	430	370	500	470	430	490	320	360	340	400	480	430	450	440	430
M F R (10g/min)	5.0	6.5	6.0	8.6	10	9.1	9.5	4.5	7.5	4.1	7.2	6.0	5.8	6.9	7.2	6.5

【0015】

\* \* 【表2】

	実施例							比較例							
	17	18	19	20	21	1	2	3	4	5	6	7			
E P 1	50	50	50		50	70	60	60	60	60	60	60			
E P 2				50											
E P 3															
E P 4															
水添ジエン系共重合体A	20	20	20	20	20			20							
水添ジエン系共重合体B									20						
水添ジエン系共重合体C									20						
P P 1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
P P 2															
P P 3															
P E 1	10		10	10	10							20		20	
P E 2			10												
P E 3		10													
I I R				10											
鉱物油系軟化剤					20										
老防	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
無機フィラー															
硬度J I S A	72	76	70	60	73	90	73	80	80	95	95	97			
永久伸び (%)	13	13	12	10	14	35	19	21	20	23	21	24			
M 1 0 0 (kgf/cm <sup>2</sup> )	62	52	50	40	55	35	30	35	36	55	56	58			
引張強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	77	60	68	65	70	50	42	48	50	60	62	65			
最大伸び (%)	450	500	600	700	320	300	400	330	340	320	300	330			
M F R (10g/min)	7.6	8.4	9.0	15	4.3	4.0	5.1	4.8	4.2	3.2	3.5	2.9			

【0016】実施例1～21と比較例1～7との比較から明らかなように、本発明の組成物は、以下の点で優れている。本発明の熱可塑性エラストマー組成物は機械的な強度を損なうことなく柔軟な性質を発現し、弾性回復性に優れるとともに、成形加工に必要な流動性も良好で

ある。また、軟化剤の添加量も少量で済むので、これらの成分のブリードアウトの問題も生じない。比較例1は(口)および(二)成分が含まれていないので、機械的強度が大きく劣っている。比較例2～4は(二)成分が含まれていないので、柔軟性は付与されているものの機械的強度が大きく劣っている。

50

械的強度が実施例と比較して劣っている。比較例5～7は(口)成分が含まれていない。実施例1～21と比較すると、機械的強度は十分であるが柔軟性に劣るので好ましくない。

【0017】

【発明の効果】本発明の熱可塑性エラストマー組成物によれば、柔軟性および流動性に優れるとともに、機械的強度や弾性回復性も良好である。また、鉱物油系の軟化

剤を含まない、あるいは少量の添加で済むことから、軟化剤の溶出による汚染の問題も生じず、軟化剤の多量の添加による機械的強度および弾性回復性の低下の問題もない。従って、軟質塩化ビニル樹脂が使用されている、自動車の内・外装部品、弱電部品のパッキンハウジングなどの部品、工業用部品、防水シート部品、ガスケットシール部品などに使用することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 鶴志田 洋一  
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内